



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61576 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03330 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 1999 (14.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 22 941.0 22. Mai 1998 (22.05.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Kuthsweg 31, D-40231 Düsseldorf (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE). ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Ein- steinstrasse 5, D-40589 Düsseldorf (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Im Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE). RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). SEMRAU, Markus [DE/DE]; Illooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WASHING AND CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN (57) Abstract The invention relates to a method for producing washing and cleaning agents comprising the following steps: a) mixing zeolite and an aqueous sodium hydroxide solution in a mixer; b) granulating while adding anionic surfactant acid(s); c) optionally drying the granulates formed in step b); d) optionally mixing with additional constituents of washing and cleaning agents. The anionic surfactant content of the resulting washing and cleaning agents is adjusted to values ≥ 10 wt. %. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln bereit, das die Schritte a) Vermischen von Zeolith und wässriger Natronlauge in einem Mischer, b) Granulation unter Zugabe von Aniontensidsäure (n), c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate, d) optionales Abmischen mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, umfasst, wobei der Aniontensidgehalt der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel auf Werte ≥ 10 Gew.-% eingestellt wird.		



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 22 941 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/08
C 11 D 1/83

DAS

②1 Aktenzeichen: 198 22 941.0
②2 Anmeldetag: 22. 5. 98
④3 Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 22 941 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Artiga Gonzales, Rene-Andres, Dr., 40589
Düsseldorf, DE; Jung, Dieter, Dr., 40723 Hilden, DE;
Kruse, Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE;
Larson, Bernd, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Lietzmann,
Andreas, 40231 Düsseldorf, DE; Rähse, Wilfried, Dr.,
40589 Düsseldorf, DE; Semrau, Markus, Dr., 24644
Timmaspe, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln

⑤7 Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln bereit, das die Schritte
a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer,
b) Granulation unter Zugabe von Aniontensidsäure(n),
c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate,
d) optionales Abmischen mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln,
umfaßt, wobei der Aniontensidgehalt der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel auf Werte ≥ 10 Gew.-% eingestellt wird.

DE 198 22 941 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, das es gestattet, Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen ohne oder mit verminder-

tem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen.

Granulare Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen werden zu einem Großteil durch Sprühtrocknung hergestellt. Bei der Sprühtrocknung werden die Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüststoffe usw. mit ca. 35 bis 50 Gew.-% Wasser zu einer wässrigen Aufschlämmung, dem sogenannten Slurry, vermischt und in Sprühtürmen in einem Heißgasstrom zerstäubt, wobei sich die Wasch- und Reinigungsmittel-Partikel ausbilden. Sowohl die Anlagen für dieses Verfahren als auch die Durchführung des Verfahrens sind kostenaufwendig, da ca. 30 bis 40 Gew.-% des Slurry-Wassers verdampft werden müssen. Zudem haben die durch Sprühtrocknung hergestellten Granulate zwar meist eine ausgezeichnete Löslichkeit, weisen aber nur geringe Schüttgewichte auf, was zu höheren Verpackungsvolumina sowie Transport- und Lagerkapazitäten führt. Auch die Fließfähigkeit sprühtrockneter Granulate ist aufgrund ihrer unregelmäßigen Oberflächenstruktur nicht optimal, was sich auch auf ihr optisches Erscheinungsbild auswirkt. Sprühtrocknungsverfahren weisen eine weitere Reihe von Nachteilen auf, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln völlig ohne Sprühtrocknung durchzuführen oder zumindest möglichst geringe Anteile an Sprühtrocknungsprodukten im Fertigprodukt zu haben.

So beschreibt W. Hermann de Groot, I. Adami, G. F. Moretti "The Manufacture of Modern Detergent Powders", Hermann de Groot Academic Publisher, Wassenaar, 1995, Seite 102 ff. verschiedene Misch- und Granulierverfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Verfahren haben die Gemeinsamkeit, daß vorgemischte Feststoffe unter Zusatz der flüssigen Inhaltsstoffe granuliert und gegebenenfalls nachgetrocknet werden.

Auch in der Patentliteratur existiert ein breiter Stand der Technik zur Non-Tower-Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln. Viele dieser Verfahren gehen von der Säureform der anionischen Tenside aus, da diese Tensidklasse mengenmäßig den größten Anteil an waschaktiven Substanzen darstellt und die Anionenside im Verlauf ihrer Herstellung in Form der freien Säuren anfallen, die zu den entsprechenden Salzen neutralisiert werden müssen.

Bei diesen Neutralisationsverfahren treten weitere Probleme auf. So ist die Granulation von Anionentensidsäuren mit Alkalicarbonaten gesicherter Stand des technischen Wissens, werden jedoch zeolith- und anionentensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel gewünscht, so treten bei Kontakt von Zeolith und Anionentensidsäure Probleme auf, da Zeolithe säureempfindlich sind und sich unter Kieselsäurebildung zersetzen, wenn sie direkt mit der Anionentensidsäure in Kontakt kommen. Üblicherweise erfolgt daher vor der Einarbeitung von Zeolith eine vollständige Neutralisation der Anionentensidsäuren.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 678 573 (Procter & Gamble) ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Tensidgranulate mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, in dem Anionentensidsäuren mit einem Überschuß an Neutralisationsmittel zu einer Paste mit mindestens 40 Gew.-% Tensid umgesetzt werden und diese Paste mit einem oder mehreren Pulver(n), von denen mindestens eines sprühtrocknet sein muß und das anionisches Polymer und kationisches Tensid enthält, vermischt wird, wobei das entstehende Granulat optional getrocknet werden kann. Diese Schrift verringert zwar den Anteil sprühtrockneter Granulate in den Wasch- und Reinigungsmitteln, vermeidet die Sprühtrocknung aber nicht gänzlich.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 438 320 (Unilever) offenbart ein batchweise ausgeführtes Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit Schüttgewichten oberhalb von 650 g/l. Hierbei wird eine Lösung eines alkalischen anorganischen Stoffes in Wasser unter eventuellem Zusatz anderer Feststoffe mit der Anionentensidsäure versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator mit einem flüssigen Binder granuliert. Neutralisation und Granulation erfolgen zwar in der gleichen Apparatur, aber in voneinander getrennten Verfahrensschritten, so daß das Verfahren nur chargenweise betrieben werden kann.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 402 112 (Procter & Gamble) ist ein kontinuierliches Neutralisations-/Granulationsverfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten aus der Säure bekannt, in dem die ABS-Säure mit mindestens 62%iger NaOH neutralisiert und dann unter Zusatz von Hilfsstoffen, zum Beispiel ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen oder eines oberhalb von 48,9°C schmelzenden Polyethylenglykols mit einer Molmasse zwischen 4000 und 50 000 granuliert wird.

Die europäischen Patentanmeldung EP-A-0 508 543 (Procter & Gamble) nennt ein Verfahren, in dem eine Tensidsäure mit einem Überschuß an Alkali zu einer mindestens 40 Gew.-%igen Tensidpaste neutralisiert wird, die anschließend konditioniert und granuliert wird.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE-A- 42 32 874 (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Anionentensidgranulate durch Neutralisation von Anionentensiden in ihrer Säureform. Als Neutralisationsmittel werden allerdings nur feste, pulverförmige Stoffe offenbart. Die erhaltenen Granulate haben Tensidgehalte um 30 Gew.-% und Schüttgewichte von unter 550 g/l.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 642 576 (Henkel KGaA) beschreibt eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischer/Granulatoren, wobei in einem ersten, niedertourigen Granulator 40-100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Granulator das Vorgranulat ggf. mit den restlichen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, zeolith- und anionentensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel ohne oder mit reduziertem Einsatz von Sprühtrocknungsschritten herzustellen. Dabei soll die Problematik der Zersetzung von Zeolith durch Säureeinwirkung unter Bildung unlöslicher Rückstände vermieden werden. Insbesondere sollten die erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittel hinsichtlich ihrer Löslichkeit und ihres Rückstandsverhaltens nicht hinter sprühtrockneten Wasch- und Reinigungsmitteln zurückstehen, obwohl sie hohe Schüttgewichte aufweisen. Das Verfahren sollte dabei im Hinblick auf die Sprühtrocknung deutlich energie günstiger durchführbar sein und nach Möglichkeit ohne energieintensive Trocknungsschritte auskommen können.

Die Lösung der Aufgabe gelingt in einem mehrstufigen Misch- und Granulierungsprozeß, der so geführt wird, daß die Rückstandseigenschaften der Granulate den Einsatz in hochqualitativen Wasch- und Reinigungsmitteln ermöglichen. Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, das die Schritte

- a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer
- b) Granulation unter Zugabe von Aniontensidsäure(n)
- c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate,
- d) optionales Abmischen mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln

umfaßt, wobei der Aniontensidgehalt der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel auf Werte ≥ 10 Gew.-% eingestellt wird.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird sichergestellt, daß genügend Alkalität vorhanden ist, um eine saure Zersetzung der Zeolithe zu vermeiden. Gegenüber einer veränderten Verfahrensweise, bei der die Aniontensidsäure erst neutralisiert und nachfolgend auf den Zeolith gegeben wird, weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil einer vereinfachten apparativen Ausstattung (nur ein Mischer erforderlich) und der bequemeren Verfahrensdurchführung auf, da einerseits Probleme, die üblicherweise bei der Neutralisation auftreten (saure Nester) vermieden werden und andererseits das Bewegen bzw. Umpumpen hochviskoser Aniontensidpasten entfällt. Gleichzeitig wird sichergestellt, daß die Neutralisationswärme durch die Wärmekapazität des vorgelegten Pulvers abgefangen wird. Lokale Überhitzung und Verfärbung des Aniontensids wird auf diese Weise drastisch reduziert bzw. völlig verhindert. Weiterhin wird durch die Neutralisation auf dem Pulver die eingebrachte Wassermenge reduziert, wodurch die Trocknung reduziert werden oder völlig entfallen kann. Zusätzlich weisen die verwendeten Flüssigkeiten geringere Viskositäten als Tensidpasten auf.

Als Zeolithe können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Vertreter dieser Substanzklasse eingesetzt werden. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith kann beispielsweise A und/oder P sein. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen.

Die in Schritt a) mit der Natronlauge zu vermischenden Zeolithe weisen die allgemeine Formel $M_{2x}O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von AlO_4 -Tetraedern mit SiO_4 -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline "zeolithische" Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

In den strukturellen Untereinheiten bilden die "primären Bindungseinheiten" (AlO_4 -Tetraeder und SiO_4 -Tetraeder) sogenannte "sekundäre Bindungseinheiten", die die Form ein- oder mehrfacher Ringe besitzen. So treten in verschiedenen Zeolithen beispielsweise 4-, 6- und 8-gliedrige Ringe auf (als S4R, S6R und S8R bezeichnet), andere Typen werden über vier- und sechsgliedrige Doppelringprismen verbunden (häufigste Typen: D4R als viereckiges bzw. D6R als sechseckiges Prisma). Diese "sekundären Untereinheiten" verbinden unterschiedliche Polyhedra, die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden. Am verbreitetsten ist hierbei ein Vielfächner, der aus sechs Quadraten und acht gleichseitigen Sechsecken aufgebaut ist und der als "β" bezeichnet wird. Mit diesen Baueinheiten lassen sich mannigfaltige unterschiedliche Zeolithe realisieren. Bisher sind 34 natürliche Zeolith-Mineralien sowie ungefähr 100 synthetische Zeolithe bekannt.

Der bekannteste Zeolith, Zeolith 4 A, stellt eine kubische Zusammenstellung von β-Käfigen dar, die durch D4R-Untereinheiten verknüpft sind. Er gehört der Zeolith-Strukturgruppe 3 an und sein dreidimensionales Netzwerk weist Poren von 2,2 Å und 4,2 Å Größe auf, die Formeleinheit in der Elementarzelle läßt sich mit $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$ beschreiben.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Zeolithe vom Faujasit-Typ. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974; Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

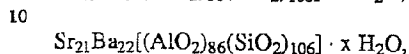
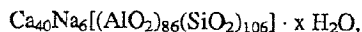
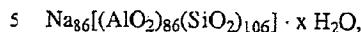
Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β-Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β-Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2, 2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlräumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlräumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlräumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei es vorteilhaft ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Zeoliths aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

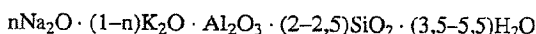
Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



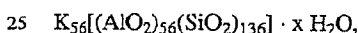
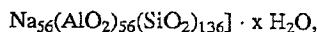
in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise
15 auch ein Co-Kristallat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



20 beschrieben werden kann.

Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

Die Teilchengrößen der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ liegt dabei im Bereich von 0,1 bis zu 100 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 µm und insbesondere zwischen 1 und 30 µm, jeweils mit
30 Standard-Teilchengrößebestimmungsmethoden gemessen. Die Menge des Zeoliths, der in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht wird, beträgt üblicherweise 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 55 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das fertige Wasch- und Reinigungsmittel.

In Schritt a) können neben dem Zeolith und der Natronlauge weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln vorgelegt werden. Feststoffe können dabei direkt zum Zeolith gegeben werden, es ist aber auch möglich, lösliche Klein-
35 komponenten in der Natronlauge aufzulösen, bevor sie auf den Zeolith gegeben wird. Als solche Additive, die über die Natronlauge in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht werden, eignen sich insbesondere sogenannte Kleinkomponenten wie optische Aufheller, Schauminhibitoren, Polymere etc. Sollen in der Verfahrensstufe a) flüssige Inhaltsstoffe zugegeben werden, was nicht bevorzugt ist, so ist es von Vorteil, diese mit der Natronlauge zusammen auf den Zeolith bzw. die zeolithhaltige Feststoffmischung zu geben. Bevorzugt werden flüssige Inhaltsstoffe allerdings mit der Anion-
40 tensidsäure in Schritt b) in das Verfahren eingebracht.

Als Feststoffe, die in Schritt a) mit dem Zeolith und der Natronlauge vorgelegt werden können, eignen sich sämtliche in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Feststoffe, beispielsweise solche aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleich-
mittel, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Polymere, Enzyme, Farbstoffe usw.. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn diese Feststoffe ein zusätzliches Neutralisationspotential für die später zugefügte Aniontensidsäure aufweisen, wo-
45 bei Alkalicarbonat und insbesondere wasserfreies Natriumcarbonat als Zusatzstoffe im Schritt a) bevorzugt sind. Durch die Zugabe der vorzugsweise wasserfreien Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat ("kalzinierte Soda"), kann die benötigte Menge an Natronlauge verringert und gleichzeitig freies Wasser in der Rezeptur gebunden werden, da das hydratisierte Natriumcarbonat zum Monohydrat hydratisiert wird. Auf diese Weise ist es möglich, den Aufwand für den optionalen Trocknungsschritt c) zu verringern oder sogar ganz auf den Trocknungsschritt c) zu verzichten, was die
50 Verfahrenskosten weiter senkt. Eine vollständige Substitution der Natronlauge durch Alkalicarbonat, die einer Trockenneutralisation der Aniontensidsäure mit Alkalicarbonat gleichkäme, ist nicht Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens. Durch ein Zeolith/Carbonat-Pulvergemisch werden die Probleme der Zersetzung des säureempfindlichen Zeoliths nicht gelöst. Sollen also zusätzlich zur wässrigen Natronlauge auch Alkalicarbonat im Schritt a) vorhanden sein, ist es bevorzugt, daß ihr Neutralisationspotential, d. h. ihr molarer Anteil an der Neutralisation der in Schritt b) zugegebenen
55 Aniontensidsäure(n), bezogen auf sämtliche vorhandenen Neutralisationsmittel, maximal 50%, vorzugsweise maximal 20% und insbesondere maximal 10% beträgt.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß die Natronlauge mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und insbesondere mindestens 90% des Neutralisationspotentials trägt.

Es ist erfindungsgemäß ebenfalls problemlos möglich, die oben durch die Verwendung wasserfreien Natriumcarbonats geschilderte "innere Trocknung" mit Hilfe anderer Feststoffe zu ermöglichen. Hierzu können im Schritt a) sämtliche
60 Stoffe zugesetzt werden, die zur Aufnahme von freiem Wasser befähigt sind, vorzugsweise also zur Hydratbildung befähigte Salze. Unter diesen Stoffen haben Phosphate, insbesondere das Natriumtripolyphosphat, sowie übertrocknete Silikate im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die größte Bedeutung als "innere Trocknungsmittel". Weiterhin einsetzbar sind auch Zeolithe, die nicht vollständig hydratisiert, also übertrocknet, sind. Diese übertrockneten Zeolithe sind
65 kommerziell erhältlich. Einsetzbar sind aber beispielsweise auch sogenannte übertrocknete Turmpulver, d. h. durch Sprühtrocknung hergestellte und im Sprühtrocknungsschritt übertrocknete Waschmittel-Basispulver.

Es ist erfindungsgemäß ebenfalls möglich, in Schritt a) tensidhaltige Feststoffe in die Mischung aus Zeolith und Natronlauge zu geben, die vorzugsweise nicht über den Weg der Sprühtrocknung hergestellt worden sind. Hierbei ist es be-

vorzugt, Anion- oder Niotensidgranulate zuzugeben, deren Aktivsubstanzgehalt zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat, beträgt. Es ist aber auch möglich, höher tensidhaltige Granulate oder Compounds einzusetzen, deren Tensidgehalt beispielsweise 90 Gew.-%, bezogen auf das Compound, beträgt. Wenn man Aniontensidgranulate einsetzt, kann man auch auf Neutralisationsprodukte von Aniontensäuren mit Alkalicarbonaten, vorzugsweise wasserfreiem Natriumcarbonat, zurückgreifen, die aus anderen Verfahren stammen. Üblicherweise besitzen solche Trockenneutralisationsprodukte Aniontensidgehalte zwischen 10 und 30 Gew.-%, wobei der Rest des Granulats aus Alkalicarbonat besteht, das als Trägermaterial fungiert. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß einerseits über das überschüssige Alkalicarbonat weiteres Neutralisationspotential vorhanden ist, andererseits kann bei Verwendung von Trockenneutralisationsprodukten auf der Basis kalzinierter Soda der Anteil an wasserfreiem Natriumcarbonat als "inneres Trocknungsmittel" angesehen werden, das – wie bei der oben beschriebenen direkten Zugabe des wasserfreien Natriumcarbonats – den Trocknungsschritt c) vereinfacht bzw. überflüssig macht.

Die zur Neutralisation der ABSS zur Verwendung kommende Natronlauge kann beliebiger Konzentration sein, wobei höhere Konzentrationen wegen des dementsprechend niedrigeren Wassergehaltes und erniedrigter Wasserverdampfung bevorzugt sind. Insbesondere ist es im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die eingesetzte Natronlauge mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% NaOH enthält.

Als Aniontensäuren kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung hauptsächlich Alkylbenzolsulfonsäuren (ABSS), Alkylsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren in Betracht. Bezogen auf das entstehende Wasch- und Reinigungsmittel, wird die Menge an Aniontensäure, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, so gewählt, daß das entstehende Wasch- und Reinigungsmittel 10 Gew.-% Aniontensid(e) enthält.

Als ABSS kommen im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise C_9 - C_{13} -Alkylbenzolsulfonsäuren, Olefinsulfonsäuren, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonsäuren sowie Disulfonsäuren, wie man sie beispielsweise aus C_{12} - α -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem oder flüssigem Schwefeltrioxid erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonsäuren, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung und Sulfoxidation und durch eine anschließende Hydrolyse bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Auch die Alkylschwefelsäuren, die beispielsweise durch Umsetzung von Fettalkoholen mit H_2SO_4 gewonnen werden, sind als Aniontensäure einsetzbar. Geeignete Alkylschwefelsäuren sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 - C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. An der Stelle von reiner ABSS kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Gemisch aus ABSS und Niotensid verwendet werden, wobei der Gehalt an Niotensid im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das fertige Wasch- und Reinigungsmittel, betragen kann.

Auch der Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C_8 - C_{18} -Kettenlängen in Form ihrer Gemische und/oder der α -Sulfofettsäuren gesättigter C_8 - C_{18} -Fettsäuren ist im erfindungsgemäßen Verfahren möglich. Mit besonderem Vorteil können auch Mischungen der genannten Fettsäuren und α -Sulfofettsäuren mit weiteren Sulfonsäuren und Alkylschwefelsäuren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren und Fettalkylschwefelsäuren, eingesetzt werden.

In bevorzugten Verfahrensvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Aniontensäure eine Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) eingesetzt.

Die Aniontensäuren können in ihrer Konzentration herstellungsbedingt variieren. Neben den Tensidsäuren enthalten die Verfahrensendprodukte der Sulfonierung, Sulfierung oder Sulfoxidation in der Regel Wasser und untergeordnete Mengen an Verunreinigungen wie Salzen, beispielsweise Natriumsulfat. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Aniontensäure einen Aktivsubstanzgehalt von mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.-% und insbesondere von mindestens 85 Gew.-%, aufweist.

Die Aniontensäuren lassen sich auch in Mischung mit anderen Stoffen einsetzen. Es ist hierbei bevorzugt, in Schritt b) weitere saure Inhaltsstoffe zuzugeben. Neben den Mischungen verschiedener Aniontensäuren, beispielsweise ABSS und Fettsäuren, kommen hierfür insbesondere Phosphonsäuren oder organische Polycarbonsäuren wie Citronensäure oder Polyacrylsäuren in Betracht. Es können aber auch weitere wäßrige Lösungen mit der Aniontensäure zusammen als Granulierflüssigkeit zugegeben werden, wobei insbesondere der Zusatz von wäßrigen Polycarboxylatlösungen bevorzugt ist. Es ist erfindungsgemäß auch möglich und bevorzugt, im Verfahrensschritt b) die ABSS in Mischung mit nichtionischen Tensiden auf die Mischung aus Zeolith, optionalen weiteren Inhaltsstoffen und Natronlauge zu geben. Hierbei sind Mischungen bevorzugt, die bezogen auf die Mischung mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% Aniontensid in seiner Säureform und mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-% und insbesondere mehr als 30 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten. Als nichtionische Tenside, die im Gemisch mit der Aniontensäure eingesetzt werden können, eignen sich insbesondere alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte Alkohole mit Kettenlängen von 8 bis 28, vorzugsweise von 12 bis 22 und insbesondere von 16 bis 18 C-Atomen und Alkoxylierungsgraden von 1 bis 40, vorzugsweise von 3 bis 20 und insbesondere von 5 bis 10, wobei das molare Verhältnis von Anion- zu Niotensid im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 8 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von 5 : 1 bis 1 : 5 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann schnell und unkompliziert in einer einzigen Apparatur sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ("batchweise") ausgeführt werden. In einer geeigneten Misch- und Granuliertvorrichtung, beispielsweise in entsprechenden Anlagen vom Typ eines Eirich-Mischers, eines Lödige-Mischers, beispielsweise eines Pflugscharmischers der Firma Lödige, oder eines Mischers der Firma Schugi, werden bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischorgane vorzugsweise zwischen 1 und 6 m/s (Pflugscharmischer) beziehungsweise 2 bis 40 m/s (Eirich, Schugi), insbesondere zwischen 3 und 20 m/s der Zeolith und die Natronlauge sowie die optional zusätzlich vorgelegten Feststoffe oder die in der Natronlauge gelösten Kleinkomponenten vorgelegt und nachfolgend unter Zusatz der Anion-

tensidsäure bzw. der Mischung aus Aniontensidsäure und optional mit ihr vermischten Inhaltsstoffen granuliert. Dabei kann gleichzeitig in an sich bekannter Weise eine vorbestimmte Korngröße des Granulats eingestellt werden. Der Neutralisations- und Mischprozeß benötigt nur einen sehr kurzen Zeitraum von beispielsweise etwa 0,5 bis 10 Minuten, insbesondere etwa 0,5 bis 5 Minuten (Eirich-Mischer, Lödige-Mischer) zur Homogenisierung des Gemisches unter Ausbildung des rieselfähigen Granulates. Im Schugi-Mischer hingegen reicht normalerweise eine Verweilzeit von 0,5 bis 10 Sekunden aus, um ein rieselfähiges Granulat zu erhalten. Die Mischungsverhältnisse der Komponenten und insbesondere die Anteile des vorgelegten Feststoffes sind dabei derart auf den über die ABSS und die NaOH eingetragenen Wasseranteil abzustimmen, daß ein rieselfähiges Granulat ausgebildet werden kann. Dabei ist üblicherweise umso mehr Feststoff erforderlich, je höher der Wasseranteil der ABSS und NaOH ist. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Granulat unmittelbar nach der Granulation in einer Wirbelschicht getrocknet und die Oberfläche mit geringen Mengen feinteiligen Zeoliths behandelt, da auf diese Weise Tensidgehalt und Schüttgewicht weiter erhöht werden können.

Durch den Zusatz bestimmter Inhaltsstoffe kann auf den Trocknungsschritt c) vollständig verzichtet werden (siehe oben).

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet vorteilhaft kontinuierlich, wobei Zeolith sowie NaOH über Dosiervorrichtungen in den Eingangsbereich des Mixers dosiert werden. Die Aniontensidsäure kann anschließend eingedüst werden, wobei die Verdüsung auch über eine Mehrstoffdüse erfolgen kann, wobei als weiterer Stoff Luft durch den Neutralisator/Mischer/Granulator geblasen wird, die die Neutralisationswärme zur Wasserverdampfung nutzbar macht. In einem Schugi-Mischer können die Pulverkomponenten dosiert werden. Nachfolgend wird unter Beachtung der Rotationsrichtung zuerst die Natronlauge eingedüst und anschließend unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert. Ein Lödige-Pflugscharmischer läßt sich kontinuierlich betreiben, indem der Mischer durch verstellbare Wehre in verschiedene Kammern aufgeteilt wird. In der ersten Kammer wird die zeolithhaltige Mischung mit der Natronlauge beaufschlagt, in der zweiten Kammer wird unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert. In einer optional abteilbaren dritten Kammer kann das Granulat mit pulverförmigen Stoffen abgepulvert werden.

Es besteht aber weiterhin die Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren batchweise zu betreiben, indem man die Pulverkomponenten vorlegt, mit der NaOH vermischt und anschließend unter Zusatz der Aniontensidsäure granuliert.

In Verfahrensschritt d) können dem in den vorangegangenen Schritten hergestellten Wasch- und Reinigungsmitteln weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden, sofern diese Stoffe noch nicht in den Schritten a) oder b) hinzugefügt wurden. Das nachträgliche Zumischen empfiehlt sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens immer dann, wenn durch die Granulation eine Beeinträchtigung der Wirkung zu befürchten wäre, beispielsweise eine Zerstörung der Hülle von beschichteten Inhaltsstoffen. Nachfolgend werden in Verfahrensschritt d) hinzuzufügbare Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln näher beschrieben, wobei die genannten Stoffe ebenfalls in den Schritten a) bzw. zugegeben werden können (siehe oben). Es handelt sich hierbei insbesondere um Stoffe aus den Gruppen der Gerüststoffe, der nichtionischen Tenside, der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Polymere, der Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe und der Enzyme.

Als Gerüststoffe kommen neben dem bereits ausführlich beschriebenen Zeolith insbesondere Silikate, Carbonate sowie organische Gerüststoffe bzw. Cobuilder in Frage. Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit Kettenlängen von 8 bis 28, vorzugsweise von 12 bis 22 und insbesondere von 16 bis 18 C-Atomen und Al-

koxylierungsgraden von durchschnittlich 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 20 und insbesondere 5 bis 10 Mol Alkylenoxid (AO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht: Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

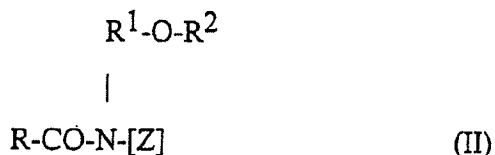
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Bevorzugt wird in Schritt ii) als Bleichmittel Natriumperborat-Tetrahydrat eingesetzt.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in Schritt iii) eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Farb- und Duftstoffe werden im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- und Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatteller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Verfahrensendprodukte an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Als optische Aufheller können im erfindungsgemäßen Verfahren Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Schaumminhibitoren kommen beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft in Betracht, die einen hohen Anteil an C₁₈₋₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidische Schaumminhibitoren sind z. B. Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaumminhibitoren verwendet, beispielsweise solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaumminhibitoren an eine granuläre, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Verfahrensendprodukten kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Verfahrensendprodukte auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxylgruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von die-

sen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere Polymere sind organische Gerüststoffe wie beispielsweise Polycarboxylate. Geeignete Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (bezogen auf Säure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit der Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf die freien Säuren, beträgt üblicherweise 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000. Polymere der genannten Art werden beispielsweise von der BASF unter dem Namen Sokalan® vertrieben.

Hinzufügar sind auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel können durch die Verfahrensführung (Verweilzeit, Umlaufgeschwindigkeit etc.) weitgehend vorbestimmt werden. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß eine mittlere Partikelgröße von 600 bis 1200 µm eingestellt wird, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn die Verfahrensendprodukte Teilchengrößen im Bereich von 200 bis 2000 µm, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 1800 µm und insbesondere im Bereich 600 bis 1600 µm aufweisen. Bei bevorzugten Verfahren wird ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 650 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l eingestellt.

Die folgenden Anwendungsbeispiele, die das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen und Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zeigen, sind lediglich ausgewählte Beispiele, die nicht einschränkend verstanden werden sollen.

Beispiele

In einem 50-Liter-Lödlige-Pflugscharmischer Mischer wurden Zeolith und wasserfreies Natriumcarbonat vorgelegt und mit 50 Gew.-% iger Natronlauge, die mit einer Lösung eines Polycarboxylats und mit nichtionischem Tensid vermischt war, vermischt. Auf diese Mischung wurde bei laufenden Mischwerkzeugen ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonsäure, Fettsäure und Phosphonsäure aufgedüst und granuliert. Die entstehenden Granulate wurden nachfolgend in einer Wirbelschicht getrocknet. Die Zusammensetzung des Granulationsansatzes, dessen Gesamtmenge 10 kg betrug, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Zusammensetzung des Granulationsansatzes E1 [Gew.-%]

	E1	Verfahrensschritt/ Reihenfolge
Natriumcarbonat, wasserfrei	5,1	1
Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)	56,9	1
NaOH, 50 %	6,6	2
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,6	2
Sokalan® CP 5, 40 Gew.-% in Wasser	2,8	2
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, 97%ig	20,3	3
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, 100 %ig	1,9	3
Phosphonsäure, 60%ig in Wasser	0,8	3

Sokalan® CP 5 ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (BASF)

Analog zu Beispiel 1 wurde ein Granulat E2 hergestellt, bei dem der Gehalt an wasserfreiem Natriumcarbonat im Verfahrensschritt a) erhöht wurde, wodurch der optionale Trocknungsschritt c) entfallen konnte. Im Verfahrensschritt a) enthielt die Feststoffmischung zusätzlich ein durch Sprühtrocknung hergestelltes Tensidgranulat S 1. Das erhaltene Granulat wurde abschließend mit feinteiligem Zeolith X (Wessalith® XD, Degussa) abgepulvert. Die Zusammensetzung des

DE 198 22 941 A 1

Granulationsansatzes E2 ist in Tabelle 3 angegeben, die Zusammensetzung des durch Sprühtrocknung hergestellten Tensidgranulats S1 zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Zusammensetzung der sprühtrockneten Granulate [Gew.-%]

	S1	S2
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	22,0	-
C ₁₂₋₁₈ -Talgalkohol mit 5 EO	1,35	-
C ₁₂₋₁₈ -Seife	1,1	-
Zeolith A	48,65	-
Sokalan® CP 5	6,9	50,0
Natriumcarbonat	3,0	36,3
Natriumsulfat	-	10,0
Tetranatrium-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8	
opt. Aufheller	0,39	
Wasser, Salze	Rest	Rest

Tabelle 3

Zusammensetzung des Granulationsansatzes E2 [Gew.-%]

	E2	Verfahrensschritt/ Reihenfolge
Natriumcarbonat, wasserfrei	16,8	1
Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)	15,0	1
Sprühtrocknungsprodukt S1	42,0	1
NaOH, 50 %	3,7	2
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,0	3
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, 97%ig	13,5	3
Zeolith X (Wessalith® XD, Degussa) (Abpuderung)	4,0	4

In einem Mischer wurde Alkylbenzolsulfonsäure durch Aufdüsen auf wasserfreies Natriumcarbonat neutralisiert, wobei sich ein klebriges Tensidgranulat ausbildete. Dieses Granulat wurde mit Zeolith, einem sprühtrockneten Polymergranulat S2 (Zusammensetzung siehe Tabelle 2) und Natronlauge vermischt. Diese Mischung wurde durch Zugabe von Aniontensidsäure, die mit Fettsäure und Niotensid vermischt war, granuliert. Abschließend erfolgte eine Abpuderung der erhaltenen Granulate E3, die keiner Trocknung bedurften. Die Zusammensetzung des Granulationsansatzes E3 zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Zusammensetzung des Granulationsansatzes E3 [Gew.-%]

	E2	Verfahrens- schritt/ Rei- henfolge	5 10 15 20 25 30
Natriumcarbonat, wasserfrei	18,5	0	
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, 97%ig	5,6	0	
Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)	37,5	1	
Sprühtrocknungsprodukt S2	10,0	1	
NaOH, 50 %	3,9	2	
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,0	3	
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, 97%ig	13,5	3	
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, 100 %ig	2,0	3	
Zeolith X (Wessalith® XD, Degussa) (Abpu- derung)	4,0	4	

Das Schüttgewicht der Fertigprodukte E 1 bis E3 wurde bestimmt, der Test auf Rückstände wurde mit einem Wäscheposten aus 4 schwarzen Turnanzügen aus texturierten Polymaid mit einem Gewicht von ca. 320 g durchgeführt. Als Geräte wurden verwendet:

Waschflügel-Bottichwaschmaschine Typ Arcelik ohne Schleudergang

Zentrifuge mit einer Geschwindigkeit von 1400 U/min

Polyethylen-Schüsseln

In die Bottichwaschmaschine wurden 30 l Stadtwasser (16°dH) eingelassen, anschließend wurden 80 g Pulver durch Rühren aufgelöst. Der Wäscheposten wurde hinzugegeben und die Maschine auf 30°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Wäsche 10 Minuten durch Betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran die Waschlösung abgelassen und dreimal gespült. Beim Spülen wurden jeweils 30 l Wasser zugelassen, 30 sec geschlagen und dann das vorhandene Spülwasser abgelassen. Nach dem Spülen wurde die Wäsche 15 sec geschleudert, in ein Polyethylen-schüssel gelegt und über Nacht getrocknet.

Anschließend wurden die Rückstände auf den Textilien durch mindestens 5 Prüfer visuell beurteilt. Dabei wurden folgende Noten vergeben:

Note 1: einwandfrei, keine störenden Rückstände

Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht besonders auffallende Rückstände

Note 3: erkennbare, bei kritischer Betrachtung bereits störende Rückstände

Note 4: deutlich erkennbare, störende Rückstände

Note 5: störende, in Vielzahl auftretende, jedem Betrachter auffallende Rückstände

Note 6: sehr große Mengen störender, gut sichtbarer Rückstände

Die Noten der einzelnen Prüfer wurden zu einem Mittelwert zusammengefaßt, wobei die Prüfer auch Zwischennoten vergeben können. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5

Physikalische Eigenschaften der Wasch- und Reinigungsmittel

	Schüttgewicht [g/l]	Rückstandsnote
E1	720	3,1
E2	700	2,8
E3	730	3,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zeolith- und anionensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel, **gekennzeichnet durch** die Schritte

a) Vermischen von Zeolith und wäßriger Natronlauge in einem Mischer

b) Granulation unter Zugabe von Anionensidsäure(n)

c) optionale Trocknung der in Schritt b) gebildeten Granulate,

d) optionales Abmischen mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln,

wobei der Anionensidgehalt der entstehenden Wasch- und Reinigungsmittel auf Werte 10 Gew.-% eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Zeolith ein Zeolith vom Faujasit-Typ, vorzugsweise Zeolith X, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Natronlauge mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% NaOH enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionensidsäure eine Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionensidsäure einen Aktivsubstanzegehalt von mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 75 Gew.-% und insbesondere von mindestens 85 Gew.-%, aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) weitere Feststoffe, vorzugsweise Alkalicarbonate und insbesondere wasserfreies Natriumcarbonat, zugegeben werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) weitere tensidhaltige Feststoffe, vorzugsweise Anion- und/oder Niotensidgranulate, bevorzugt mit Aktivsubstanzegehalten zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, zugegeben werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionensidsäure vor Schritt b) mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Phosphonsäuren, vermischt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionensidsäure vor Schritt b) mit weiteren Tensiden, vorzugsweise nichtionischen Tensiden, vermischt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionensidsäure vor Schritt b) mit alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten Alkoholen mit Kettenlängen von 8 bis 28, vorzugsweise von 12 bis 22 und insbesondere von 16 bis 18 C-Atomen und Alkoxylierungsgraden von 1 bis 40, vorzugsweise von 3 bis 20 und insbesondere von 5 bis 10, vermischt wird, wobei das molare Verhältnis von Anion- zu Niotensid im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 8 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von 5 : 1 bis 1 : 5 liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine mittlere Partikelgröße oberhalb von 600 µm eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensendprodukte Teilchengrößen im Bereich von 200 bis 2000 µm, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 1800 µm und insbesondere im Bereich 600 bis 1600 µm aufweisen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 650 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l eingestellt wird.